

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-357694

(43)Date of publication of application : 10.12.1992

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
H05B 33/22

(21)Application number : 03-157391

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 03.06.1991

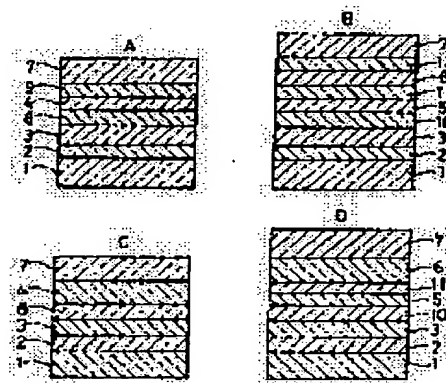
(72)Inventor : NAKANO TATSUO  
YAMAZAKI SEIICHI  
KATO KAZUO  
ASAI SHINICHIRO

## (54) THIN ORGANIC FILM EL ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To conduct low voltage drive and enhance durability by providing at least one inclined structure layer having a concentration gradient in a component between respective layers of an EL element provided with organic compound layers between two electrodes.

**CONSTITUTION:** A transparent positive electrode 2 comprising a vapor deposition thin film of a metal such as gold, platinum, palladium and the like or an oxide film of tin, indium-tin and the like is formed on a glass substrate 1. Between a compound layer 3 having an electron hole transport function and an electron transporting organic compound layer 4 having a light emission function both formed thereon, an inclined structure layer 8 having a concentration gradient wherein components of both the layers are continuously varied is provided. A negative electrode 7 is formed by vapor deposition of a metal having a little work function or of this metal together with another stable metal. Between the layer 4 and the negative electrode 7 an inclined structure layer 9 of components of both layers can be provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-357694

(43) 公開日 平成4年(1992)12月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14		8815-3K		
33/22		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-157391

(22) 出願日 平成3年(1991)6月3日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 中野 辰夫

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化

学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山崎 清一

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化

学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 加藤 和男

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化

学工業株式会社総合研究所内

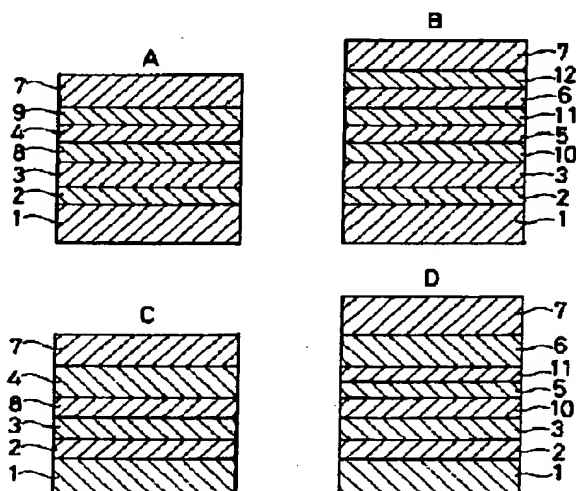
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜EL素子

(57) 【要約】

【目的】 素子の発光及び輝度の低下がなく、駆動電圧を低下させて素子としての耐久性を向上させる。

【構成】 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層及び発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層及び発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層、発光機能を有する有機化合物層及び電子輸送能を有する有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気的な発光、即ちEL（エレクトロルミネセンス）を用いたEL素子に関し、更に詳しくは二つの電極間に有機化合物層を設けたEL素子の各層の層間に成分が濃度勾配を有する傾斜構造層を少なくとも一つ設け、低電圧駆動と耐久性の向上を実現した有機薄膜EL素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 EL素子はその発光機構の違いから（1）発光層内での電子や正孔の局所的な移動により発光体を励起し、交流電界でのみ発光する真性EL型発光素子と、（2）電極からの電子と正孔の注入とその発光層内での再結合により発光体を励起し発光するキャリア注入型EL発光素子の2つに分けられる。（1）の真性EL型発光素子は一般に無機化合物を発光体とするものであるが、駆動に100V以上の高い交流電界を必要とすること、製造コストが高いこと、輝度や耐久性も不十分である等多数の問題点を有している。（2）のキャリア注入型EL発光素子は、発光層として薄膜状有機化合物を用いる技術が開発されてから低電圧駆動で高輝度の発光素子が得られるようになった。これらEL素子は、例えば、特開昭59-194393号公報、米国特許明細書4,720,43号、Jpn. Journal of Physics, vol. 27, p713~715に開示されており、通常、正孔注入輸送層や電子注入層が発光層の片側あるいは両側に設けられた素子であり50V以下の直流電界で高輝度に発光する。しかしながら、従来のキャリア注入型EL発光素子は、多層構造の各層を積層して形成させるため、層間の物理的及び電気的接合性が悪く駆動電圧の上昇や耐久性が劣る問題があった。（図2のA、B）

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記従来技術の実情に鑑みて成されたものであり、その目的は駆動電圧の低下と耐久性に優れた有機薄膜EL素子を提供する

ことにある。本発明者らは、上記目的を解決するために層間の構造を鋭意検討した結果、層間を形成する各々の成分が濃度勾配を持ち、層と層を簡単に積層したとき明瞭な界面を持たない、いわゆる傾斜構造とした場合に上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、

1. 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層及び発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子
2. 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層、発光機能を有する有機化合物層及び電子輸送能を有する有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子である。

【0005】そして本発明の傾斜構造層は、前記素子の各有機化合物層および電極層を積層する際に、各々独立した電源回路を持つ蒸発用ポートを有する真空蒸着装置で蒸発速度を調整することにより、有機化合物層の各層間及び有機化合物層と金属電極との層間を傾斜構造層にしたことを特徴とする有機薄膜EL素子が提供される。本発明の有機薄膜EL素子は、以下に示す構成を有する素子において、該層間に各々の成分で濃度に勾配を設けた傾斜構造層を少なくとも一層積層したものであり、例えば

- （1）陽極／正孔輸送能を有する化合物層／発光機能を有する電子輸送性有機化合物層／陰極
  - （2）陽極／正孔輸送能を有する化合物層／発光機能を有する有機化合物層／電子輸送能を有する有機化合物層／陰極
- が挙げられる。

【0006】さらに以下、図面に沿って本発明を詳細に説明する。図1のA及びCは、本発明の有機薄膜EL素子の断面図である。1はガラス基板であり、2は基板上に形成された透明な陽極である。透明な陽極2は金、白金、パラジウム等の金属の蒸着薄膜又はスズ、インジウムスズ等の酸化膜であり、発光を取り出すために可視光線に対して透明であることが望ましい。3は正孔輸送能を有する化合物層であり、4は発光機能を有する電子輸送性有機化合物層である。8は層3の成分と層4の成分が連続して変化する濃度勾配が設けられている、いわゆる傾斜構造層の部分である。また7は陰極であり、金属の真空蒸着により形成される。陰極7に用いられる金属は、真空蒸着可能な固体の金属であればあらゆる金属

が使用され得るが、特に仕事関数の小さな金属又は仕事関数の小さな金属と安定な金属との共蒸着が望ましい。9は層4の成分と層7の成分との傾斜構造層の部分である。また図1のBおよびDは、本発明の他の有機薄膜EL素子の断面図であり、形成する層の1~3は、前記A及びCに示すものと同様である。5は発光機能を有する有機化合物層であり、10は層3の成分と層5の成分との傾斜構造層の部分である。6は電子輸送能を有する有機化合物層であり、11は層5の成分と層6の成分との傾斜構造層の部分である。7は陰極であり、前記A及びCと同様の金属で構成され、12は層6の成分と層7の成分との傾斜構造層の部分である。尚本発明のEL素子は、いっそうの正孔輸送効率を向上させるためにはEL素子陽極2と正孔輸送能を有する化合物層3の層間に傾斜構造層を設けてもよい。

【0007】本発明に使用する正孔輸送能を有する化合物としては、真空蒸着可能なポリビニルカルバゾールのオリゴマーやN,N-ジフェニルトルイジンとケトン類の縮合物等のような正孔輸送能の優れた物質が挙げられる。さらに単一有機化合物の例としては、トリフェニルアミン誘導体、スチルベン誘導体類、オキサジアゾール誘導体類等が挙げられるが、本発明に使用する有機化合物は、これらに限定するものではない。更に、有機化合物は、正孔輸送能や結晶化防止、安定性を改良する目的で混合して使用しても良い。

【0008】一方、本発明に用いる発光機能を有する有機化合物としては、例えばオキシニル金属錯体やペリレン誘導体、ポリフェニルシクロペンタジエン、フタロペリノン誘導体及びトリフェニルアミン誘導体等があり、その他多くの有機化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定するものではない。

【0009】上述した正孔輸送能を有する化合物層3単独の厚さは、1000Å未満、好ましくは10Å~500Åであり、1000Åを超えると著しく駆動電圧が高くなり、本発明の目的に反する。また正孔輸送能を有する化合物層3と発光機能を有する電子輸送性有機化合物層4の層間で形成される傾斜構造層8、又は正孔輸送を有する化合物層3と発光機能を有する有機化合物層5の層間で形成される傾斜構造層10部分の厚さは、5Å~1000Å、好ましくは10Å~500Åである。厚さが5Å未満では物理的強度が乏しく、1000Åを超えると著しく駆動電圧が高くなり、本発明の目的に反する。

【0010】更に、発光機能を有する電子輸送性有機化合物層4又は発光機能を有する有機化合物層5単独の厚さは1000Å未満、好ましくは50Å~500Åであり、1000Åを超えると著しく駆動電圧が高くなり、本発明の目的に反する。また本発明の電子輸送能を有する有機化合物層6は、1000Å未満、好ましくは50Å~500Åである。厚さが1000Åを超えると著しく駆動電圧が高くなり、本発明の目的に反する。そして発光機能を有する有機化合物

層5と電子輸送能を有する有機化合物層6で形成される傾斜構造層11部分の厚さは、物理的強度及び駆動電圧の点から前記傾斜構造層8又は10と同様であることが好ましい。尚電子輸送能を有する有機化合物層6の厚みが100Å以下の際には、傾斜構造層11部分の厚さが200Å~500Åであることが好ましい。発光機能を有する電子輸送性有機化合物層4と陰極7の層間で形成される傾斜構造層9、又は電子輸送能を有する有機化合物層6と陰極7の層間で形成される傾斜構造層12部分の厚さは、5Å~500Å、好ましくは10Å~100Åである。そして厚みが5Å未満では層間の密着効果が悪く、また500Åを超える厚さであっても大きなメリットはない。

【0011】本発明の傾斜構造層とは、電極間に設けられた各層間を形成する各々の成分が連続して変化した濃度勾配を持ち、層と層とを単に積層したとき明瞭な境界を持たないものである。そして連続して変化した濃度勾配とは、一方の層である成分濃度が一定で他方の層の成分濃度が連続的に増加又は減少するか、又は双方の層の中間を境に各層へ向かって成分濃度が増加又は減少するものであってもよい。本発明の傾斜構造層を得る方法としては、真空中で一方の層の成分を一定時間で蒸着させながら、他方の層の成分の蒸着時間を連続的に変化させる。又は双方の層の成分の蒸着時間を連続して変化させる方法で行うこともできる。

【0012】更に、各有機化合物層の厚さは、駆動電圧に直接影響するので、出来る限り薄くした方が駆動電圧が低くなるので好ましいが、反面絶縁破壊電圧も低下する傾向があり、素子全体の有機化合物層の総厚さは、目的に応じて選択してよく限定するものではない。次いで、本発明の陰極7は、真空蒸着することによって透明な陰極が形成されることが好ましく、厚さは特に限定するものではない。

【0013】本発明で得られたEL素子は、主にフラットパネル、液晶表示使用分野、その他LCD用バックライト、大画面ディスプレイ及びテレビジョンなどに用いられる。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例1

陽極として、インジウムスズ酸化物をコートしたガラス(松崎真空社製、以下ITOという)をアセトン中で10分間超音波洗浄した。次いでエタノール中で5分間煮沸後取り出し乾燥窒素ガスを吹き付けて乾燥した後、真空装置内にセットした。つぎに正孔輸送能を有する有機化合物としてN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下TPDという)を、発光機能を有する電子輸送性有機化合物としてオキシニルのアルミニウム錯体(以下Alq<sub>3</sub>という)を用い、さらに陰極材料としてマグネシウムおよび銀を真空

装置内の各々独立した電源回路を有する抵抗加熱ポートにそれぞれ投入して、真空装置内の真空度を $3 \times 10^{-6}$  torrとした。まづITOの面にTPDのポートを加熱して1.0 Å/Secの一定した蒸着速度でTPDを50Å蒸着し、正孔輸送能を有する有機化合物層を形成した。さらにTPDは、1.0 Å/Secの一定した蒸着速度で蒸着を継続しながらAlq<sub>3</sub>の蒸着を開始した。Alq<sub>3</sub>の蒸着速度は、0 Å/Secから徐々に増加させTPDとAlq<sub>3</sub>の成分濃度に勾配を設けた傾斜構造層の部分が190 Åの製膜時では、Alq<sub>3</sub>の蒸着速度が10 Å/Secであった。この時点でTPDの加熱を低下させて傾斜構造層の部分が200 Åの製膜時でTPDの蒸着を停止した。引続きAlq<sub>3</sub>は、単独で蒸着を継続して発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を200 Å形成した。次いで、マグネシウムと銀を共蒸着して2000 Åの陰極を形成した。得られた素子は、ITO側を陽極とし上述した陰極に直流電圧をかけると緑色の発光を呈した。また駆動電圧15 V、電流密度110 mA/cm<sup>2</sup>では945 cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を示した。また、この素子は大気中でも作動させることが可能であった。更に、この素子を十分に乾燥した空气中で電流密度6 mA/cm<sup>2</sup>で輝度50 cd/m<sup>2</sup>の条件で駆動させたが、48時間経過後の輝度の低下は観測されなかった。

#### 【0015】実施例2

実施例1と同様の材料を用いて、同様の操作を行い、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層を200 Å、傾斜構造層を100 Å、発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を200 Å及び陰極を2000 Åを形成して、有機薄膜EL素子とした。得られた素子は、ITO側を陽極とし上述した陰極に直流電圧をかけると緑色の発光を呈した。また駆動電圧21 V、電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>では1000 cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を示した。また、この素子は大気中でも作動させることが可能であった。更に、この素子を十分に乾燥した空素中で電流密度5 mA/cm<sup>2</sup>で輝度50 cd/m<sup>2</sup>の条件で駆動させたが、48時間経過後の輝度の低下は観測されなかった。

#### 【0016】比較例1

実施例1の装置で同様の材料を用いて、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層を250 Å、発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を250 Å及び陰極を2000 Å真空蒸着して有機薄膜EL素子を作製した。この素子は、18 Vで緑色の発光を呈したが、数秒で電極が破壊した。

#### 【0017】比較例2

実施例1の装置で同様の材料を用いて、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層500 Å、発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を800 Å及び陰極を2000 Å真空蒸着して有機薄膜EL素子を作製した。この素子は、駆動電圧46 V、電流密度110 mA/cm<sup>2</sup>で輝度925 cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を呈した。しかし、21 Vでは輝度2 cd/m<sup>2</sup>以下の発光であった。また、陰極端子引出しのため、陰極

金属表面に銀ペーストを塗布し、陰極端子を接合する作業中、蒸着した陰極金属が発光機能を有する電子輸送性有機化合物層から簡単に剥離してしまった。

#### 【0018】実施例3

実施例1の装置で同様の材料を用い、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層を400 Åと発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を600 Åを蒸着後、Alq<sub>3</sub>と陰極金属の層間に100 Åの傾斜構造層を形成し、次いで、陰極を2000 Å真空蒸着して有機薄膜EL素子を作製した。この素子は、駆動電圧30 V、電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>で輝度950 cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を呈した。この素子は、陰極金属表面にセロハンテープを貼り剥離すると、有機化合物層部分が陰極金属に付着していた。更に、銀ペースト接合にて陰極端子引出し時にも剥離しなかった。

#### 【0019】実施例4

実施例1と同様にして、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層を200 Å、50 Åの傾斜構造層を形成し、さらに発光機能を有する電子輸送性有機化合物層200 Åを蒸着後、Alq<sub>3</sub>と陰極金属の層間に50 Åの傾斜構造層を形成し、次いで、陰極金属2000 Åを真空蒸着して有機薄膜EL素子とした。得られた素子は、ITO側を陽極とし上述した陰極に直流電圧をかけると緑色の発光を呈した。駆動電圧19 V、電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>では1050 cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を示した。また、この素子は大気中でも作動させることが可能であった。更に、この素子を十分に乾燥した空素中で電流密度5 mA/cm<sup>2</sup>で輝度50 cd/m<sup>2</sup>の条件で駆動させたが、48時間経過後の輝度の低下は観測されなかった。またこの素子は、銀ペースト接合にて陰極端子引出し時に陰極部分での剥離を起こさなかった。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明の有機薄膜EL素子は、その素子を構成する多層の各層間の少なくとも一つに明瞭な界面を持たない、いわゆる傾斜構造層を設けたことから、各層間の接合性が改良され、しかも接合面積の拡大により電子等キャリアの注入性が改良され、さらに低電圧駆動と耐久性の向上を実現し得るなどの利点を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1のA、B、C及びDは、本発明に係る有機薄膜EL素子の一例を示す断面図である。

【図2】図2のA及びBは、従来の有機薄膜EL素子の一例を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 正孔輸送能を有する化合物層
- 4 発光機能を有する電子輸送性有機化合物層
- 5 発光機能有する有機化合物層
- 6 電子輸送能を有する有機化合物層
- 7 陰極
- 8 正孔輸送能を有する化合物層と発光機能を有する電

7

8

子輸送性有機化合物層の傾斜構造層

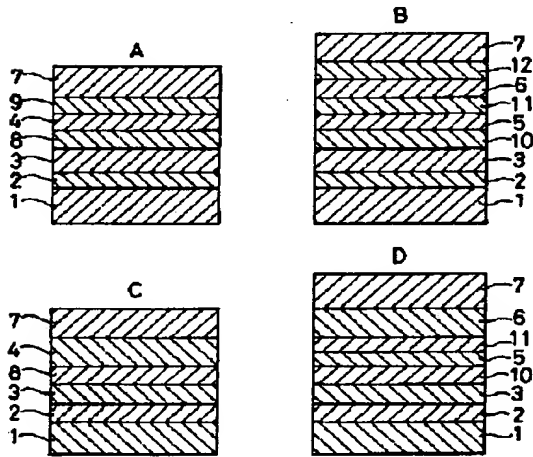
9 発光機能を有する電子輸送性有機化合物層と陰極の傾斜構造層

10 正孔輸送能を有する化合物層と発光機能を有する有機化合物層の傾斜構造層

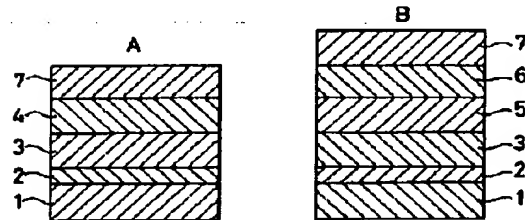
11 発光機能を有する有機化合物層と電子輸送能を有する有機化合物層の傾斜構造層

12 電子輸送能を有する有機化合物層と陰極の傾斜構造層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 浅井 新一郎

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内